

[$\pi 6+\pi 4$]-Cycloadditionen von Fulvenen mit o-Benzochinon-dibenziminen

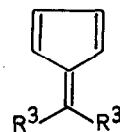
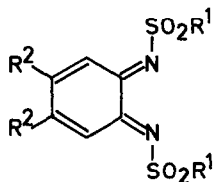
W.Friedrichsen* und H.-G.Oeser

D 2300 Kiel

Institut für Organische Chemie

(Received in Germany 10 October 1974; received in UK for publication 31 October 1974)

Wie wir fanden¹⁾, reagieren N,N'-Dibenzoyl-o-benzochinon-dibenzimine²⁾ mit Fulvenen unter ausschließlicher Bildung von [$\pi 2+\pi 4$]-Cycloaddukten. Die N,N'-Di-benzolsulfonyl-o-benzochinon-dibenzimine 1a₁-d₁ bilden (Bzl., RT) mit den Fulvenen 2a₂-f₂³⁾ sowohl die [$\pi 2+\pi 4$]-Addukte 3⁴⁾ als auch die erstmals in der Reihe der Diimine 1⁵⁾ beobachteten [$\pi 6+\pi 4$]-Addukte 4. Analytische und spektrale Daten



1a₁-d₁

a₁: R¹=Phenyl, R²=CH₃

b₁: R¹=Phenyl, R²=Cl

c₁: R¹=(p-NO₂)C₆H₄, R²=CH₃

d₁: R¹=(p-OCH₃)C₆H₄, R²=CH₃

2a₂-f₂

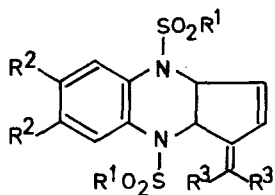
a₂: R³=Phenyl; b₂: R³=(p-NO₂)C₆H₄

c₂: R³=(p-Cl)C₆H₄

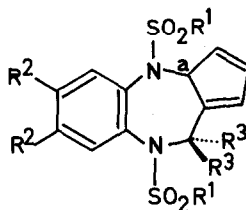
d₂: R³=(p-CH₃)C₆H₄, e₂: R³=CH₃

f₂: R³=Cyclopropyl

der Verbindungen 3 (ausgewählte Beispiele s. Tab.1) sichern die angegebenen Strukturen. Die mit den arylsubstituierten Fulvenen 2a₂-d₂ entstandenen Cycloaddukte zeigen den charakteristischen Butadienchromophor⁶⁾; aus den NMR-Spektren geht hervor, daß das Diimin 1 als Heterodien reagiert hat.

3⁷⁾

$\underline{a}_1\underline{a}_2$ (51); $\underline{a}_1\underline{b}_2$ (5); $\underline{a}_1\underline{c}_2$ (14);
 $\underline{a}_1\underline{d}_2$ (35); [$\underline{a}_1\underline{e}_2$]; $\underline{a}_1\underline{f}_2$ (28);
 $\underline{b}_1\underline{a}_2$ (38); $\underline{b}_1\underline{b}_2$ (25); $\underline{c}_1\underline{a}_2$ (100);
 $\underline{c}_1\underline{c}_2$ (50); $\underline{d}_1\underline{d}_2$ (29)

4⁷⁾

$\underline{a}_1\underline{a}_2$ (49); $\underline{a}_1\underline{b}_2$ (92); $\underline{a}_1\underline{c}_2$ (82);
 $\underline{a}_1\underline{d}_2$ (60); $\underline{a}_1\underline{e}_2$ (28)*; $\underline{a}_1\underline{f}_2$ (69);
 $\underline{b}_1\underline{a}_2$ (62); $\underline{b}_1\underline{b}_2$ (70); [$\underline{c}_1\underline{a}_2$];
 $\underline{c}_1\underline{c}_2$ (50); $\underline{d}_1\underline{c}_2$ (55)

* Daneben wurde ein aus $\underline{4a}_1\underline{e}_2$ mit $\underline{1a}_1$ hervorgehendes 2:1-Addukt isoliert.

Tabelle 1

3 (Schmp.)	UV; λ_{\max} in nm (log ϵ) [Lösungsmittel]	NMR in CDCl ₃ ; δ in ppm
$\underline{a}_1\underline{a}_2$ (199°)	285(4.256) [CH ₂ Cl ₂]	2.10(s, CH ₃), 2.19(s, CH ₃), 5.49-5.73(m, 2 H), 6.11-6.39(m, 2 H)
$\underline{a}_1\underline{b}_2$ (244°)	327(4.304), 250(4.448) [CH ₂ Cl ₂]	2.18(s, CH ₃), 2.23(s, CH ₃), 5.62-5.88(m, 2 H), 6.10-6.30(m, 2 H)
$\underline{a}_1\underline{f}_2$ (186°)	261(4.345) [CH ₃ CN]	2.18(s, 2 CH ₃), 5.22(dd, J ₁ =6 Hz, J ₂ =2.5 Hz, 1 H), 5.56(m, 1 H, J=8.5 Hz), 6.05(dd, J ₁ =8.5 Hz, J ₂ ^a)=1.9 Hz, 1 H), 6.61(dd, J ₁ =6.0 Hz, J ₂ =1 Hz, 1 H)
$\underline{b}_1\underline{a}_2$ (220°)	273(4.304) [CH ₃ CN]	5.52-5.82(m, 2 H), 6.18-6.42(m, 2 H)
$\underline{b}_1\underline{b}_2$ (260°)	315(4.258), 255(4.434) [CH ₃ CN]	5.66-5.92(m, 2 H), 6.13-6.46(m, 2 H)

a) Homoallylkopplung mit einem α -Cyclopropylproton

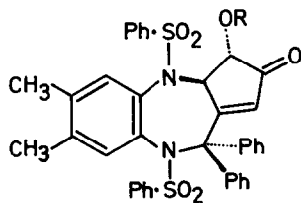
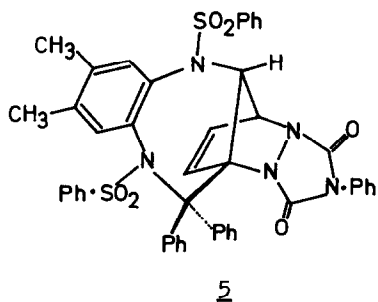
Die Tabelle 2 enthält die NMR-Daten einiger Cycloaddukte des Typs 4.

Tabelle 2

4 (Schmp.)	NMR in CDCl ₃
<u>a</u> ₁ <u>a</u> ₂ (181°)	2.04(s, CH ₃), 2.16(s, CH ₃), 4.38(m, 1 H), 5.85(m, 1 H), 6.00(m, J ₁ =5.5 Hz, J ₂ =2.0 Hz ^a), 1 H), 6.36(m, J ₁ =1.3 Hz, J ₂ =5.5 Hz ^a), 1 H)
<u>a</u> ₁ <u>e</u> ₂ (180°)	2.10(s, CH ₃), 2.16(s, CH ₃), 4.37(m, 1 H), 5.70-6.02(m, 2 H), 6.28-6.37(m, 2 H)
<u>a</u> ₁ <u>e</u> ₂ (162°)	1.76(s, CH ₃), 1.80(s, CH ₃), 2.16(s, CH ₃), 2.21(s, CH ₃), 4.79(m, 1 H), 5.80(m, 1 H), 5.9-6.2(m, 2 H)
<u>a</u> ₁ <u>f</u> ₂ (180°)	2.17(br. s, 2 CH ₃), 4.85(m, 1 H), 5.92-6.25(m, 3 H)
<u>b</u> ₁ <u>a</u> ₂ (172°)	4.45(m, 1 H), 5.96-6.12(m, 2 H), 6.35(m, 1 H)
<u>b</u> ₁ <u>b</u> ₂ (178°)	4.38(m, 1 H), 5.9-6.3(m, 3 H)

a) Durch Doppelresonanzexperimente bestimmt.

Das Proton H(a) erscheint in allen bisher isolierten Addukten 4 der 6.6-Diarylfulvene bei 4.4 ppm; ist R³=Alkyl, so findet man dieses Signal bei ca. 4.8 ppm (4a₁e₂, 4a₁f₂). Die aufgrund der angegebenen Strukturen zu erwartenden drei Vinylprotonen liegen im Bereich von 5.8-6.4 ppm. Die cisoid Dieneinheit lässt sich in 4 leicht durch Umsatz mit N-Phenyltriazolindion⁸⁾ nachweisen. Aus 4a₁a₂ erhält man (Bzl., RT) ein stereochemisch einheitliches Diels-Alder-Addukt 5⁹⁾ (A.: 59 %, farbl. Krist. vom Schmp. 243°; IR [KBr]: 1783, 1727 cm⁻¹; NMR [CDCl₃]: 2.05(s, CH₃), 2.26(s, CH₃), 5.01(dd, J₁=9 Hz, J₂=5.7 Hz), 5.66(ddd, J₁=5.7 Hz, J₂=1.3 Hz, J₃=1 Hz), 6.55(m, 1 H), 6.58(dd, J₁=9.0 Hz, J₂=1.3 Hz), 7.0-8.0(m, 27 H, arom. Protonen)¹⁰⁾. Oxidation von 4a₁a₂ mit RuO₂/NaJO₄ (Aceton/Wasser, 0°) führt zum Ketol 6a, welches sich als Acetat 6b (farbl. Krist. vom Schmp. 227-8°;



6a, 6b: a: R=H, b: R=Ac

IR[KBr]: 1748, 1730 cm^{-1} ; NMR[CDCl_3]: 0.1-1.7(m, 10 H, Cyclopropylprotonen), 2.14 (s, 6 H), 2.24(s, 3 H), 4.87(d, 1 H, $J=3.5$ Hz), 5.12(dd, 1 H, $J_1=3.5$ Hz, $J_2=1.8$ Hz), 6.26(d, 1 H, $J=1.8$ Hz), 7.11-7.92(m, 12 H, arom.Protonen) charakterisieren läßt.

Wie wir feststellten, können die Verbindungen 3 nicht nur auf direktem Wege aus 1 und 2, sondern auch durch intramolekulare Umlagerung aus 4 entstehen. In gewissen Fällen verläuft diese Reaktion quantitativ ($4a_1a_2 \rightarrow 3a_1a_2$, Bzl., 1 h Rückfl.; $4b_1a_2 \rightarrow 3b_1a_2$, Bzl., 1 d Rückfl.), während bei anderen Beispielen Ausweichreaktionen beobachtet werden. Der Mechanismus dieser - formal [1.5]sigma-tropen - Verschiebungen ist im einzelnen nicht bekannt; kinetische Untersuchungen zeigen, daß sie neben stark negativen Aktivierungsentropien einen nur wenig ausgeprägten Lösungsmittelleffekt beim Wechsel von unpolaren zu polaren Solventien aufweisen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Literatur und Anmerkungen.

1. W.Friedrichsen, H.G.Oeser und Regine Schmidt, Tetrahedron Letters 1974, 2827.
2. Übersicht: R.Adams und W.Reifschneider, Bull.Soc.Chim.France 1958, 23.
3. 1c₁, 1d₁ und 2b₂ waren bisher nicht beschrieben; sie wurden auf dem üblichen Wege durch Dehydrierung der entsprechenden Diamide mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ bzw. aus Cyclopentadien und p,p'-Dinitrobenzophenon dargestellt.
4. Über Cycloadditionen an die Homodieneinheit ist berichtet worden: J.L.Soto, An.Quim. 65, 583 (1969) und dort angegebene Literatur; s.a. loc.cit. 1.
5. Auch die Bildung der [$\pi 6 + \pi 4$]-Cycloaddukte aus o-Chloranil und Fulvenen ist von uns beobachtet worden: a. R.Allmann, T.Debaerdemaeker, W.Friedrichsen und M.Betz; b. W.Friedrichsen und W.-D.Schröer, unveröffentlicht.
6. S. dazu auch K.N.Houk und L.J.Luskus, J.Org.Chem. 38, 3836 (1973).
7. []: Nicht isoliert; Zahlen in runden Klammern geben die Ausbeuten an.
8. R.C.Cookson, S.S.Giliani und J.D.Stevens, Tetrahedron Letters 1962, 615.
9. Die angegebene Stereochemie ist nicht gesichert.
10. Die Verbindungen des Typs 4 dimerisieren im Gegensatz zu den Addukten des o-Chloranils an 6.6-Dialkylfulvene^{5a}) - wenn überhaupt - nur unter besonderen Bedingungen.